

## Waste gas denitrification and removal of halogenated dibenzodioxine

Publication number: DE4432316

Publication date: 1996-03-14

Inventor: SAMHABER FRIEDRICH DIPL ING DR (AT)

Applicant: KVT VERFAHRENSTECH GMBH (AT)

Classification:

- international: **B01D53/86; F23G7/06; F23J15/02; F23J15/04;**

**B01D53/86; F23G7/06; F23J15/02;** (IPC1-7):

B01D53/86; B01D53/75; B01J21/06

- European:

F23G7/07; B01D53/86F2; B01D53/86F2D;

B01D53/86L2; F23G7/06B3B1; F23J15/02; F23J15/04

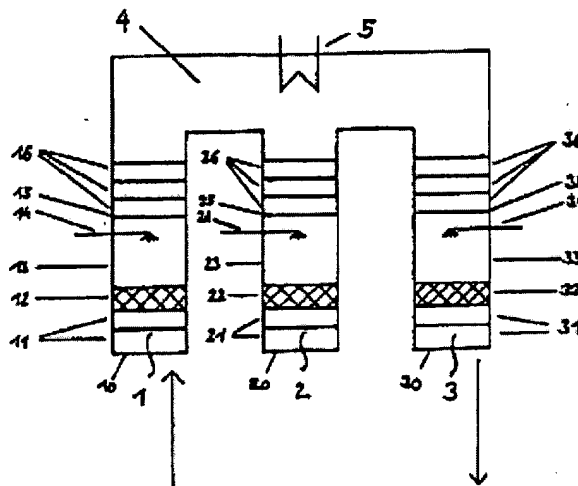
Application number: DE19944432316 19940912

Priority number(s): DE19944432316 19940912; AT19930001481 19930723

Report a data error here

### Abstract of DE4432316

Purificn. of waste gas (I), esp. to remove NO<sub>x</sub> and/or halogenated dibenzodioxine and dibenzofuran cpds. (II) from (I) at under 300 deg.C, comprises passing the (I) stream into thermal regenerative oxidn. plant. This consists of at least two regenerators, each with layers of heat store material (III), which can be switched between heat-up, cool-down and purging phases. In each, at least one layer of commercially available (III) is replaced by dioxin decomposition catalyst (IV), which is catalytically bifunctional and also heat transferring, i.e. trifunctional. The plant used and (IV) are also claimed.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Best Available Copy



⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 44 32 316 A 1**

⑤① Int. Cl.®:  
**B 01 D 53/86**  
B 01 D 53/75  
B 01 J 21/06

②① Aktenzeichen: P 44 32 316.8  
②② Anmeldetag: 12. 9. 94  
②③ Offenlegungstag: 14. 3. 98

DE 44 32 316 A 1

⑦① Anmelder:

KVT Verfahrenstechnik Ges.m.b.H., Ried im Innkreis,  
AT

⑦④ Vertreter:

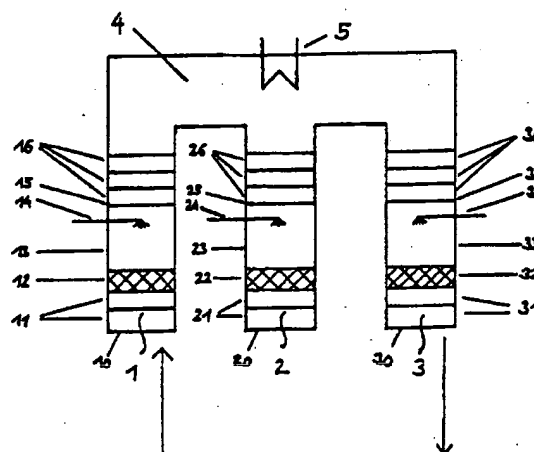
Meyer-Graf von Roedern, G., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.,  
Pat.-Anw., 69115 Heidelberg

⑦② Erfinder:

Samhaber, Friedrich, Dipl.-Ing. Dr., Peuerbach, AT

⑤④ Verfahren und Anlage zur Reinigung von Abgasen

⑤⑦ Verfahren und Anlage zur Reinigung von Abgasen, insbesondere zur Entfernung von Stickoxiden und/oder halogenierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen aus weniger als 300°C heißen Abgasen, wobei der Abgasstrom in einer thermisch regenerativen Oxidationsanlage, welche aus zumindest zwei Regeneratoren 1, 2, 3 besteht, die jeweils aus Schichten 11, 21, 1 aufgebaute Wärmespeichermassen aufweisen und zwischen einer Aufheiz-, einer Abkühl- und einer Spülphase umschaltbar sind, durch jeweils zumindest eine anstelle einer Schicht aus herkömmlichen wärmespeicherndem Material eingebaute Schicht aus katalytisch bifunktionell sowie gleichzeitig wärmeübertragend, somit trifunktionell wirkenden, Dioxin-Zersetzungskatalysatoren 12, 22, 32 geführt wird. Weiters betrifft die Erfindung einen Katalysator zur Zersetzung von halogenierten Dibenzodioxiden und Dibenzofuranen sowie von Stickoxiden, welcher durch Einbau in eine thermisch regenerative Oxidationsanlage zusätzlich zur chemischen Wirkung eine wärmespeichernde Funktion übernimmt und aus Metalloxiden, vorzugsweise Titandioxid, besteht.



DE 44 32 316 A 1

## DE 44 32 316 A1

1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Abgasen, insbesondere zur Entfernung von Stickoxiden und/oder halogenierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen aus weniger als 300°C heißen Abgasen.

Bei vielen Verbrennungsprozessen werden in äußerst geringen, aber toxikologisch bereits relevanten Mengen, substituierte Dioxine, insbesondere 2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin (TCDD) und halogenierte Dibenzofurane gebildet. Typische Beispiele dafür sind Verbrennungsgase aus Müll, Sonderabfall, imprägniertem Altholz und Altpapier sowie Kabelisolierungen. In Flugaschen von Müllverbrennungsanlagen wird z. B. 2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin in einer Konzentration von  $10^{-9}$  bis  $10^{-10}$  Gramm pro Gramm Flugasche gefunden.

Die Reinigung halogenierter dibenzodioxin- und dibenzofuranhaltiger Abgase unter den gesetzlich erlaubten Maximalwert von 0,1 Nanogramm Toxizitätsäquivalente Dioxin pro Normkubikmeter stößt auf beträchtliche verfahrenstechnische Schwierigkeiten.

Es ist bekannt, Abgase mit Adsorptionsmitteln wie Aktivkoks, Aktivkohle, Kalziumhydroxid etc. zu behandeln. Das Problem wird dadurch jedoch nicht endgültig gelöst, sondern verlagert nur das Dioxin von der Gasphase in die feste Phase. Das Ergebnis sind problematisch zu entsorgende kontaminierte Adsorptionsmittel.

Auch der Versuch der thermischen Nachoxidation in Nachverbrennungsanlagen oder selbst regenerativen Nachverbrennungsanlagen führt nicht im geforderten Ausmaß zum Erfolg, da ein geringfügiger Schlupf und die Neubildung von Dioxinen nicht absolut ausgeschlossen werden.

Aus der PCT-Anmeldung WO 90/14560 ist ein Verfahren zur thermischen Oxidation von organischen Kohlenstoffverbindungen in einer thermisch-regenerativen Nachverbrennungsanlage bekannt. Hierbei wird der Abgas- bzw. Abluftstrom wechselweise in mindestens zwei Wärmespeichermassen aufweisenden Regeneratoren aufgewärmt und abgekühlt. Die Wärmespeichermassen bestehen aus prismenförmigen, in Lagen übereinander angebrachten Wärmespeicherelementen. In einer oberhalb der Regeneratoren befindlichen Brennkammer werden die Verbindungen oxidiert. Die Regeneratoren können zwischen einer Aufheiz-, einer Abkühl- und einer Spülphase umgeschaltet werden. Weiters wird die Möglichkeit beschrieben, durch die Verwendung von Reduktionskatalysatoren Stickoxide (NOx) aus dem Abgas zu entfernen. Ein Nachteil der beschriebenen Methode ist jedoch, daß Dibenzodioxine und Dibenzofuran nicht oder nur mangelhaft aus dem Abgas entfernt werden können.

Für die Reinigung Halogen-Dibenzodioxin- und Dibenzofuranhaltiger Abgase, welche mit einer Temperatur von über 300°C anfallen, haben sich spezielle, für die Dioxinzerstörung optimierte bifunktionelle Katalysatoren bewährt.

Diese speziell für die Dioxin-Zersetzung entwickelten und aktivierten, aus verschiedenen Metalloxiden — vorwiegend Titandioxid — bestehenden Katalysatoren sind bifunktionell, das bedeutet, daß sie vollwertig sowohl als Oxidationskatalysatoren (z. B. zur Dioxin-Oxidation und -Zersetzung) als auch in Gegenwart von Reduktionsmitteln (z. B. NH<sub>3</sub>) als Reduktions- oder DeNOx-Katalysatoren (z. B. zur NOx-Reduktion) eingesetzt werden können.

2

Von den ähnlich zusammengesetzten, aber anders wirkenden üblichen DeNOx-Katalysatoren unterscheiden sich die bifunktionellen Dioxinkatalysatoren vor allem durch die zusätzliche ausgeprägte Fähigkeit der Dioxin-Zersetzung, durch ihre Zusammensetzung und das deutlich höhere Temperaturniveau von 300—400°C, das zur vollen Entfaltung ihrer Wirksamkeit erforderlich ist. Im Unterschied zu üblichen DeNOx-Katalysatoren können die bifunktionellen Dioxin-Zersetzungskatalysatoren weiters auch ohne Zugabe von Ammoniak zur NOx-Entfernung herangezogen werden.

Die Nachschaltung derartiger spezieller Dioxin-Oxidations- und Zersetzungskatalysatoren zur Reinigung von Abgasen von 300°C und darüber ist ein wirksames und wirtschaftliches Verfahren.

Bei Abgasströmen, deren Temperatur unter 300°C liegt, büßt dieses Verfahren erheblich an Wirtschaftlichkeit ein, da die Abgase dann mit zusätzlichem Energieaufwand auf das erforderliche Temperaturniveau von mindestens 300°C angehoben werden müssen. Für große Abgasmengen mit niedrigen Temperaturen stellt dies einen gewaltigen Kostenfaktor dar. Nun fallen jedoch sehr viele dioxinhaltige Abgase bei Temperaturen unter 300°C an.

Typische Beispiele dafür sind alle Abgase, welche z. B. zur Entfernung von Katalysatorgiften vor dem Passieren des Dioxin-Zersetzungskatalysators in einem Wäscher behandelt werden müssen. Ein Ersatz dieser Wäscher durch Vorreinigungsfilter mit Aktivkohle — wie dies bei üblichen DeNOx-Katalysatoren durchgeführt wird — ist im Falle der bifunktionellen Dioxin-Zersetzungskatalysatoren wegen ihrer höheren Einsatztemperatur nicht möglich. DeNOx-Katalysatoren sind bereits bei Gastemperaturen von 160°C wirksam, also einer Temperatur, mit welcher Abgase das Aktivkohle-Vorreinigungsfilter verlassen. Dioxin-Zersetzungskatalysatoren zeigen jedoch bei 160°C noch keine nennenswerte Wirksamkeit bezüglich der Dioxinzerstörung.

Die vorliegende Erfindung stellt sich nun die Aufgabe, Abgase, die mit einer Temperatur unter 300°C anfallen, wirtschaftlich von Stickstoffoxiden und/oder halogenierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen zu reinigen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Abgasstrom in einer an sich bekannten thermisch regenerativen Oxidationsanlage, welche aus zumindest zwei Regeneratoren besteht, die jeweils aus Schichten aufgebaute Wärmespeichermassen aufweisen und zwischen einer Aufheiz-, einer Abkühl- und einer Spülphase umschaltbar sind, durch zumindest eine anstelle einer Schicht aus herkömmlichem wärmespeichernden Material eingebaute Schicht aus katalytisch bifunktionell wirkenden Dioxin-Zersetzungskatalysatoren, welche gleichzeitig eine Wärmespeicherfunktion aufweisen und daher trifunktionell sind, geführt wird.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird diese Schicht in jene Anlagenbereiche, welche bei Betrieb der Anlage Betriebstemperaturen zwischen 300 und 400°C erreichen, zwischen die Wärmespeicherelemente platziert. Das Gas passiert also die Schicht mit jener Temperatur, bei der die Wirkung der Dioxin-Zersetzungskatalysatoren optimal ist. Damit übernehmen die ansonsten katalytisch bifunktionell wirkenden Katalysatoren aber auch eine zusätzliche Funktion als Wärmespeicher- bzw. Wärmeübertragungselement, so daß sie in neuartiger Weise trifunktionell wirken. Da bei thermisch regenerativen Oxidationsanlagen mit Hilfe der Wärmespeicher- und Wärmeübertragungselemente der überwiegende Großteil der Aufheizenergie (je nach Konstruk-

## DE 44 32 316 A1

3

tion 95–98%) wiedergewonnen wird, kann die Aufheizung der Abgase unabhängig von ihrer Eintrittstemperatur mit einem Minimum an Energie durchgeführt werden. Auch weit unter 300°C heiße Abgase können damit äußerst wirtschaftlich in den Temperaturbereich der optimalen Wirksamkeit des trifunktionellen Dioxin-Zersetzungskatalysators und darüber gebracht werden.

Nach einer speziellen Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Abgase in den Regeneratoren weiters über jeweils zumindest eine Schicht aus katalytisch monofunktionell wirkenden DeNOx-Katalysatoren geführt.

Diese Schicht wird innerhalb der zur Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens benötigten Anlage so angebracht, daß der Abgasstrom die Schicht bei der optimalen Wirkungstemperatur der DeNOx-Katalysatoren, welche zwischen 169 und 290°C liegt, passiert. Dadurch wirken die DeNOx-Katalysatoren ebenfalls als Wärmespeicher bzw. -überträger und sind somit bifunktionell.

Vorteilhafterweise passiert der Abgasstrom die Schicht aus DeNOx-Katalysatoren beim Aufheizen vor der Schicht aus trifunktionell wirkenden Dioxin-Zersetzungskatalysatoren und beim Abkühlen nach der Schicht aus Dioxin-Zersetzungskatalysatoren. Durch diese gewählte Reihenfolge kann die Wirksamkeit des Verfahrens gesteigert werden.

In einer weiteren Ausführungsart der Erfindung wird in den Abgasstrom in dem zum Abkühlen dienenden Regenerator Ammoniak (NH<sub>3</sub>) als Reduktionsmittel eingesprüht. Durch das Einsprühen von Ammoniak können die in der Brennkammer der regenerativen Oxidationsanlage entstandenen Stickoxide (NOx) reduziert werden sowie in einem katalytisch bifunktionell wirkenden Dioxin-Zersetzungskatalysator oder in einem katalytisch monofunktionell wirkenden DeNOx-Katalysator entfernt werden.

Zur vollen Wirksamkeit dieser Maßnahme ist es notwendig, daß das Eindüsen von Ammoniak durchgeführt wird, bevor der Abgasstrom in den zum Abkühlen dienenden Regenerator die Schicht aus trifunktionell wirkenden Dioxin-Zersetzungskatalysatoren oder die Schicht aus bifunktionell wirkenden DeNOx-Katalysatoren passiert hat.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren findet also eine besonders wirksame Entfernung ursprünglich vorhandener oder neu gebildeter halogener Dibenzo-dioxine und Dibenzofurane in drei verschiedenen Bereichen der Anlage statt: Der erste Bereich ist die Lage (Schicht) der trifunktionell wirkenden Dioxin-Zersetzungskatalysatoren in dem zum Aufheizen dienenden Regeneratorturm, der zweite Bereich ist die Brennkammer und der dritte Bereich die Lage (Schicht) der trifunktionell wirkenden Dioxin-Zersetzungskatalysatoren in dem zum Abkühlen dienenden Regeneratorturm.

Diese Entfernung der halogenierten Dibenzo-dioxine und Dibenzofurane ist anabhängig von eventuellem NH<sub>3</sub>-Zusatz. Bei NH<sub>3</sub>-Zusatz wird zusätzlich noch ein eventuell vorhandener NOx-Gehalt des Rohgases reduziert.

Zur Lösung der Aufgabe dient weiters eine Anlage zur Reinigung von Abgasen, insbesondere zur Entfernung von Stickoxiden und/oder halogenierten Dibenzo-dioxinen und Dibenzofuranen aus weniger als 300°C heißen Abgasen, die in bekannter Weise als thermisch regenerative Oxidationsanlage mit mindestens drei, zwischen Aufheiz-, Abkühl- und Spülphase umschaltbaren Regeneratoren sowie einer über den Regeneratoren be-

4

findlichen Brennkammer gestaltet ist und dadurch gekennzeichnet ist, daß jeweils zumindest eine der die Wärmespeichermassen der Regeneratoren bildenden Schichten aus trifunktionell wirkenden Dioxin-Zersetzungskatalysatoren aufgebaut ist.

In vorteilhafter Weise wird diese zumindest eine Schicht in jene Anlagenbereiche plaziert, die bei Betrieb der Anlage Temperaturen zwischen 200 und 450°C, vorzugsweise zwischen 300 und 400°C, aufweisen. Durch diese Maßnahme ist gewährleistet, daß der Abgasstrom die aus Dioxin-Zersetzungskatalysatoren bestehende Schicht mit jener Temperatur passiert, bei der die Katalysatoren ihre optimale Wirksamkeit entfalten.

Vorteilhafterweise werden je Regenerator pro 1000 Nm<sup>3</sup>/h zu reinigenden Abgase 0,2–2 m<sup>3</sup>, vorzugsweise 0,6 m<sup>3</sup> Dioxin-Zersetzungskatalysator eingesetzt. Diese Katalysatormenge ist notwendig, um die genannten Schadstoffe möglichst vollständig aus dem Abgas zu entfernen.

In einer weiteren Ausführungsart der erfindungsgemäßen Anlage wird zusätzlich in den zumindest zwei Regeneratoren eine der die Wärmespeichermasse bildenden Schichten durch eine aus bifunktionell wirkenden DeNOx-Katalysatoren bestehende Schicht ersetzt.

Vorzugsweise wird diese zumindest eine Schicht in jene Anlagenbereiche plaziert, die bei Betrieb der Anlage Temperaturen zwischen 150 und 350°C, vorzugsweise zwischen 160 und 290°C, aufweisen. Durch diese Maßnahme ist gewährleistet, daß der Abgasstrom die aus DeNOx-Katalysatoren bestehende Schicht mit jener Temperatur passiert, bei denen die Katalysatoren ihre optimale Wirksamkeit entfalten.

Insbesondere ist vorzugsweise die jeweils zumindest eine Schicht aus Dioxin-Zersetzungskatalysatoren in den Regeneratoren höher als die zumindest eine Schicht aus DeNOx-Katalysatoren angebracht.

In einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Anlage ist zwischen den jeweils im Oberteil der Regeneratoren befindlichen Teilen der Wärmespeichermassen und der jeweils im Unterteil der Regeneratoren befindlichen zumindest einen, aus Dioxin-Zersetzungskatalysatoren bestehenden Schicht, ein freier Reaktionsraum ausgebildet, in welchem Ammoniak eingedüst werden kann.

Insbesondere kann das Eindüsen von Ammoniak im zum Abkühlen dienenden Regenerator vor Passieren der Schicht aus Dioxin-Zersetzungskatalysatoren erfolgen, so daß gewährleistet ist, daß die aus der Brennkammer stammenden Stickoxide durch den Ammoniak reduziert werden können und in der nachgeschalteten Schicht aus trifunktionellen Dioxin-Zersetzungskatalysatoren zum Großteil aus dem Abgasstrom entfernt werden können.

In einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Anlage ist jeweils zwischen der zumindest einen, aus Dioxin-Zersetzungskatalysatoren bestehenden Schicht, und der zumindest einen, aus DeNOx-Katalysatoren bestehenden Schicht, ein freier Reaktionsraum ausgebildet, in welchem Ammoniak eingedüst werden kann.

Diese Vorrichtung betrifft jene erfindungsgemäßen Anlagen, die nach der erwähnten bevorzugten Ausführungsart sowohl mit Dioxin-Zersetzungskatalysatoren als auch mit DeNOx-Katalysatoren versehen sind. Nachdem das aus der Brennkammer kommende Abgas im zum Abkühlen dienenden Regenerator die Schicht aus Dioxin-Zersetzungskatalysatoren passiert hat, wird es durch diese Vorrichtung mit Ammoniak beladen und

## DE 44 32 316 A1

5

in der nachgeschalteten Schicht aus DeNOx-Katalysatoren aus dem Abgas entfernt.

Durch die erfindungsgemäße Anlage wird somit in neuartiger Weise ermöglicht, ursprünglich vorhandene und neu gebildete halogenierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane in drei verschiedenen Bereichen besonders wirksam aus dem Abgasstrom zu entfernen; der erste Bereich ist die Lage (Schicht) der trifunktionell wirkenden Dioxin-Zersetzungskatalysatoren in dem zum Aufheizen dienenden Regeneratorturm, der zweite Bereich ist die Brennkammer und der dritte Bereich die Lage (Schicht) der trifunktionell wirkenden Dioxin-Zersetzungskatalysatoren in dem zum Abkühlen dienenden Regeneratorturm.

Zur Lösung der Aufgabe dient weiters ein Katalysator zur Zersetzung von halogenierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen sowie von Stickoxiden, der dadurch gekennzeichnet ist, daß er durch Einbau in eine thermisch regenerative Oxidationsanlage zusätzlich zur chemischen Wirkung eine wärmespeichernde Funktion übernimmt.

Dieser in neuartiger Weise trifunktionell wirkende Katalysator eignet sich in besonders wirkungsvoller Weise zur Entfernung von halogenierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen aus Abgasen.

In vorteilhafter Weise besteht dieser erfindungsgemäße Katalysator aus Metalloxiden, vorzugsweise Titandioxid.

Anhand der Zeichnungen werden drei Ausführungsbeispiele beschrieben, in welchen 1 einen Regeneratorturm in der Abkühlphase, 2 einen Regeneratorturm in der Spülphase, 3 einen Regeneratorturm in der Aufheizphase, 4 eine Brennkammer und 5 einen Zusatzbrenner bezeichnet.

## Beispiel 1 (Fig. 1)

Jeder der drei Regeneratortürme 1, 2, 3 einer thermisch-regenerativen Oxidationsanlage ist in folgender Weise aufgebaut:

Auf dem Bodenrost 10, 20, 30 befinden sich zwei Lagen 11, 21, 31 zu je 100 Stück keramischer Speicherkörper mit Wabenstruktur. Jeder Speicherkörper hat eine Grundfläche von 150 mm × 150 mm und eine Höhe von 300 mm. Auf diese zwei Lagen ist eine Lage 12, 22, 32 zu je 100 Stück trifunktionell wirkender Dioxin-Zersetzungskatalysatoren der Firma BASF — insgesamt 0,675 m<sup>3</sup> — derselben Elementgröße geschichtet. Über dieser Katalysatorschicht befindet sich ein Freiraum 13, 23, 33 mit den Maßen 1500 × 1500 × 400 (Höhe) mm, in welchem sich eine Ammoniak-Eindüsungsvorrichtung 14, 24, 34 befindet. Über diesem Freiraum ist ein zweiter Rost 15, 25, 35 aus einer warmfesten Metallegierung angebracht, auf welchem drei Lagen 16, 26, 36 zu je 100 Stück keramischer Speicherkörper aufgeschichtet sind, welche in Größe und Form jenen der ersten zwei Lagen auf dem Bodenrost entsprechen.

Wie bei thermisch-regenerativen Oxidationsanlagen üblich, werden die drei Regeneratortürme durch eine gemeinsame Brennkammer 4 verbunden. Während des Betriebes befindet sich jeweils ein Regeneratorturm in der Abkühlphase (d. h. durchströmendes Gas wird erwärmt), einer der Aufheizphase (d. h. durchströmendes Gas wird abgekühlt) und einer in der Spülphase.

1000 Nm<sup>3</sup>/h Rohgas mit 20°C, welches mit 1,2 g/Nm<sup>3</sup> Äthanol, 250 mg/Nm<sup>3</sup> NOx und 0,8 Nanogramm Toxizitätsäquivalenten Dioxin/Nm<sup>3</sup> verunreinigt ist, wird dem in der Abkühlphase befindlichen Regeneratorturm 1

6

von unten zugeführt. Das Rohgas erhitzt sich beim Passieren der vorgewärmten Wärmespeicherelemente 11, erreicht die Dioxin-Zersetzungskatalysatoren 12, wo in einem Temperaturbereich zwischen 300 und 420°C die erste Dioxin-Zersetzung stattfindet.

Anschließend erwärmt sich das Gas in den drei vorgewärmten Lagen 16 von Wärmespeicherelementen weiter, gelangt in die Brennkammer 4, erreicht dort eine Maximaltemperatur von 850°C, wobei der Großteil der organischen Verbindungen oxidiert wird. Das vorgereinigte Heißgas aus der Brennkammer strömt von oben nach unten durch den in der Aufheizphase befindlichen Regeneratorturm 3 und gelangt nach Passieren der dreilagigen Wärmespeicherelemente 36 in den etwa 420°C heißen Freiraum 33 zwischen dem oberen Rost 35 und der unteren Regeneratorturmfüllung. Hier wird Ammoniakgas eingebläst und gleichmäßig verteilt. Das derart beladene Gas passiert nun weiter absteigend die Schicht des trifunktionell wirkenden Dioxin-Zersetzungskatalysators 32, wo der überwiegende Anteil des Dioxins und des NOx zerstört bzw. umgewandelt wird und verläßt nach Passieren der zwei letzten Lagen 31 von keramischen Speicherkörpern als Reingas mit 42°C die Anlage.

Der organische Kohlenstoff-Anteil des Reingases beträgt 7 mg/Nm<sup>3</sup>, der NOx-Gehalt 50 mg/Nm<sup>3</sup> und der Dioxingehalt 0,05 Nanogramm Toxizitätsäquivalente Dioxin. Der dritte Regeneratorturm 2 wird während dieses Vorganges in der üblichen Weise mit 80 Nm<sup>3</sup>/h Reingas gespült, um zu verhindern, daß in der Umschaltphase unbehandelte Rohgasanteile in den Reingasstrom gelangen können.

## Beispiel 2 (Fig. 2)

Es wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, in einer Anlage gearbeitet, die sich von jener des Beispiels 1 durch den Schichtaufbau der Elemente in den Regeneratoren unterscheidet. Auf dem Bodenrost 10, 20, 30 befindet sich nur eine Lage 11, 21, 31 von 100 Stück keramischer Speicherkörper, auf welcher eine zweite Lage 12, 22, 32 zu 100 Stück handelsüblicher DeNOx-Katalysatorelemente, deren Wirkungsoptimum in einem Temperaturbereich zwischen 160 und 290°C liegt, aufgeschichtet ist. Über dieser katalytisch monofunktionell sowie gleichzeitig wärmeübertragend wirkenden Schicht befindet sich ein Freiraum 13, 23, 33 mit einer Querschnittsfläche vom 1500 × 1500 mm und einer Höhe von 500 mm, in welchem die Ammoniak-Eindüsungsvorrichtung 14, 24, 34 installiert ist. Darüber ist der zweite Rost 15, 25, 35 auf einer warmfesten Metallegierung angeordnet, auf welchem eine Lage 16, 26, 36 der trifunktionell wirkenden Dioxin-Zersetzungskatalysatoren platziert ist. Auf diese Lage werden drei Lagen 17, 27, 37 (monofunktioneller) keramischer Speicherkörper aufgeschichtet.

Dem in der Abkühlphase befindlichen Regeneratorturm 1 werden von unten 1000 Nm<sup>3</sup>/h Rohgas mit einer Temperatur von 22°C und folgenden Verunreinigungen zugeleitet: 0,7 g/Nm<sup>3</sup> Benzol, 0,6 g/Nm<sup>3</sup> Butylacetat, 300 mg/Nm<sup>3</sup> NOx und 0,9 Nanogramm Toxizitätsäquivalente Dioxin/Nm<sup>3</sup>. Das Rohgas wärmt sich beim Passieren der ersten zwei Wärmespeicherelementlagen 11, 12 auf etwa 300°C auf und wird im Freiraum 13 zwischen dem DeNOx-Katalysator 12 und dem oberen Rost 15 gleichmäßig mit Ammoniakgas beladen. Daraufhin passiert es zwischen 300 und 420°C die Schicht 16 der trifunktionell wirkenden Dioxin-Zersetzungskatalysatoren, wo die erste Dioxin-Zersetzung und Entstik-

DE 44 32 316 A1

7

8

kung stattfindet.

Das vorgereinigte Gas erwärmt sich beim Aufsteigen durch die letzten drei Schichten 17 der Wärmespeicherelemente auf etwa 820°C, passiert die Brennkammer 4 und durchströmt von oben nach unten den in der Aufheizphase befindlichen Regeneratorturm 3. Nach Abkühlen in den ersten drei Schichten von Wärmespeicherelementen 37 erreicht es mit etwa 420°C die Schicht der Dioxin-Zersetzungskatalysatoren 36, wo die weitere Dioxin-Vernichtung stattfindet. Anschließend passiert der Gasstrom den Freiraum 33 zwischen oberem Rost 35 und einfachen DeNOx-Katalysatoren 32, wird in diesem noch einmal mit NH<sub>3</sub> beladen, worauf beim Passieren der DeNOx-Katalysatoren in einem Temperaturbereich von 170–310°C die restliche Entstickung stattfindet. Nach Passieren der letzten Lage von keramischen Speicherkörpern 31 verläßt das gereinigte Abgas mit einer Temperatur von 44°C die Anlage.

Der organische Kohlenstoff-Anteil des Reingases beträgt 5 mg/Nm<sup>3</sup>, der NOx-Gehalt 25 mg/Nm<sup>3</sup> und der Dioxingehalt 0,03 Nanogramm Toxizitätsäquivalente Dioxin.

### Beispiel 3 (Fig. 1)

Es wird wie in Beispiel 1 beschrieben gearbeitet, jedoch werden 950 Nm<sup>3</sup>/h Rohgas mit 25°C und folgendem Schadstoffgehalt dem Regeneratorturm 1 von unten zugeführt: 0,2 g/Nm<sup>3</sup> Isopropylalkohol, 0,05 g/Nm<sup>3</sup> Benzol und 0,9 Nanogramm Toxizitätsäquivalente Dioxin/Nm<sup>3</sup>.

Das Reingas verläßt mit 45°C die Anlage und enthält einen organischen Kohlenstoff-Anteil von 4 mg/Nm<sup>3</sup> und 0,04 Nanogramm Toxizitätsäquivalente Dioxin.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von Abgasen, insbesondere zur Entfernung von Stickoxiden und/oder halogenierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen aus weniger als 300°C heißen Abgasen, dadurch gekennzeichnet, daß der Abgasstrom in einer thermisch regenerativen Oxidationsanlage, welche aus zumindest zwei Regeneratoren besteht, die jeweils aus Schichten aufgebaute Wärmespeichermassen aufweisen und zwischen einer Aufheiz-, einer Abkühl- und einer Spülphase umschaltbar sind, durch jeweils zumindest eine anstelle einer Schicht aus herkömmlichen wärmespeicherndem Material eingebaute Schicht aus katalytisch bifunktionell sowie gleichzeitig wärmeübertragend, somit trifunktionell wirkenden, Dioxin-Zersetzungskatalysatoren geführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Abgasstrom beim Passieren der jeweils zumindest einen aus trifunktionellen Dioxin-Zersetzungskatalysatoren bestehenden Schicht eine Temperatur von 200 bis 450°C, vorzugsweise 300 bis 400°C aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Abgasstrom zusätzlich in den beiden Regeneratoren durch jeweils zumindest eine aus katalytisch monofunktionell sowie gleichzeitig wärmeübertragend, somit bifunktionell wirkenden, DeNOx-Katalysatoren bestehende Schicht geführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Abgasstrom beim Passieren der

jeweils zumindest einen aus bifunktionell wirkenden DeNOx-Katalysatoren bestehenden Schicht eine Temperatur von 150 bis 350°C, vorzugsweise 160 bis 290°C, aufweist.

5. Verfahren nach Anspruch 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Abgasstrom im zum Aufwärmen dienenden Regenerator zunächst die aus bifunktionell wirkenden DeNOx-Katalysatoren bestehende zumindest eine Schicht und danach die aus trifunktionell wirkenden Dioxin-Zersetzungskatalysatoren bestehende zumindest eine Schicht passiert sowie im zum Abkühlen dienenden Regenerator zunächst die aus Dioxin-Zersetzungskatalysatoren bestehende zumindest eine Schicht und danach die aus DeNOx-Katalysatoren bestehende zumindest eine Schicht passiert.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in den Abgasstrom in zumindest einem der Regeneratoren Ammoniak als Reduktionsmittel eingedüst wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Eindüsen von Ammoniak im zum Abkühlen dienenden Regenerator durchgeführt wird, bevor der Abgasstrom die zumindest eine Schicht aus Dioxin-Zersetzungskatalysatoren oder die zumindest eine Schicht aus DeNOx-Katalysatoren passiert hat.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß im Abgasstrom befindliche halogenierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane in drei verschiedenen Bereichen, nämlich

- beim Passieren der Schicht der trifunktionell wirkenden Dioxin-Zersetzungskatalysatoren in dem zum Aufheizen dienenden Regenerator,
- beim Passieren der Brennkammer und
- beim Passieren der Schicht der trifunktionell wirkenden Dioxin-Zersetzungskatalysatoren in dem zum Abkühlen dienenden Regenerator aus dem Abgasstrom entfernt werden.

9. Anlage zur Reinigung von Abgasen, insbesondere zur Entfernung von Stickoxiden und/oder halogenierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen aus weniger als 300°C heißen Abgasen, wobei der Abgasstrom wechselweise in mindestens zwei Regeneratoren, welche jeweils aus Schichten aufgebaute Wärmespeichermassen aufweisen, aufgewärmt und wieder abgekühlt wird, dadurch gekennzeichnet, daß jeweils zumindest eine der Schichten (11, 12, 21, 22, 31, 32) der Wärmespeichermassen aus katalytisch bifunktionell sowie gleichzeitig wärmeübertragenden, somit trifunktionell wirkenden, Dioxin-Zersetzungskatalysatoren (12, 22, 32) besteht. (Fig. 1).

10. Anlage nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die jeweils zumindest eine Schicht aus trifunktionell wirkenden Dioxin-Zersetzungskatalysatoren (12, 22, 32) in jene Anlagenbereiche plaziert ist, welche bei Betrieb der thermisch regenerativen Oxidationsanlage Temperaturen zwischen 200 und 450°C, vorzugsweise 300 bis 400°C aufweisen.

11. Anlage nach Anspruch 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß je Regenerator (1, 2, 3) pro 1000 Nm<sup>3</sup>/h zu reinigenden Abgases 0,2–2 m<sup>3</sup>, vorzugsweise 0,6 m<sup>3</sup> Dioxin-Zersetzungskatalysator vorliegen.

12. Anlage nach einem der Ansprüche 9, 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich in den zu-

## DE 44 32 316 A1

9

10

mindest zwei Regeneratoren (1, 2, 3) jeweils zumindest eine der Schichten (11, 12, 21, 22, 31, 32) der Wärmespeichermassen aus katalytisch monofunktionell sowie gleichzeitig wärmeübertragenden, somit bifunktionell wirkenden, DeNOx-Katalysatoren (12, 22, 32) besteht. (Fig. 2).

13. Anlage nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die jeweils zumindest eine Schicht aus DeNOx-Katalysatoren (12, 22, 32) in jene Anlagenbereiche plaziert ist, welche bei Betrieb der thermisch regenerativen Oxidationsanlage Temperaturen zwischen 150 und 350°C, vorzugsweise 160 bis 290°C aufweisen.

14. Anlage nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß insbesondere die jeweils zumindest eine Schicht aus Dioxin-Zersetzungskatalysatoren (16, 26, 36) im Regenerator höher als die jeweils zumindest eine Schicht aus DeNOx-Katalysatoren (12, 22, 32) angebracht ist. (Fig. 2).

15. Anlage nach einem der Ansprüche 9, 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen den jeweils im Oberteil der Regeneratoren befindlichen Teilen (15, 16, 17, 25, 26, 27, 35, 36, 37) der Wärmespeichermassen und der jeweils im Unterteil der Regeneratoren befindlichen zumindest eine, aus Dioxin-Zersetzungskatalysatoren (12, 22, 32) bestehenden Schicht, ein freier Reaktionsraum (13, 23, 33) ausgebildet ist, in welchen Ammoniak eindüsbare ist.

16. Anlage nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß jeweils zwischen der zumindest einen, aus Dioxin-Zersetzungskatalysatoren (16, 26, 36) bestehenden Schicht, und der zumindest einen, aus DeNOx-Katalysatoren bestehenden Schicht (12, 22, 32), ein freier Reaktionsraum ausgebildet ist, in welchen Ammoniak eindüsbare ist. (Fig. 2).

17. Anlage nach einem der Ansprüche 9 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß eine Entfernung ursprünglich vorhandener oder neu gebildeter halogenierter Dibenzodioxine und Dibenzofurane in drei verschiedenen Bereichen, nämlich

- in der Schicht der trifunktionell wirkenden Dioxin-Zersetzungskatalysatoren (12, 22, 32) in dem zum Aufheizen dienenden Regenerator (1, 2, 3)

- in der Brennkammer und

- in der Schicht der trifunktionell wirkenden Dioxin-Zersetzungskatalysatoren (12, 22, 32) in dem zum Abkühlen dienenden Regenerator (1, 2, 3) vorgesehen ist. (Fig. 1).

18. Katalysator zur Zersetzung von halogenierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen sowie von Stickoxiden, dadurch gekennzeichnet, daß er durch Einbau in eine thermisch regenerative Oxidationsanlage zusätzlich zur chemischen Wirkung eine wärmespeichernde Funktion übernimmt.

19. Katalysator nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß er aus Metalloxiden, vorzugsweise Titandioxid, besteht.

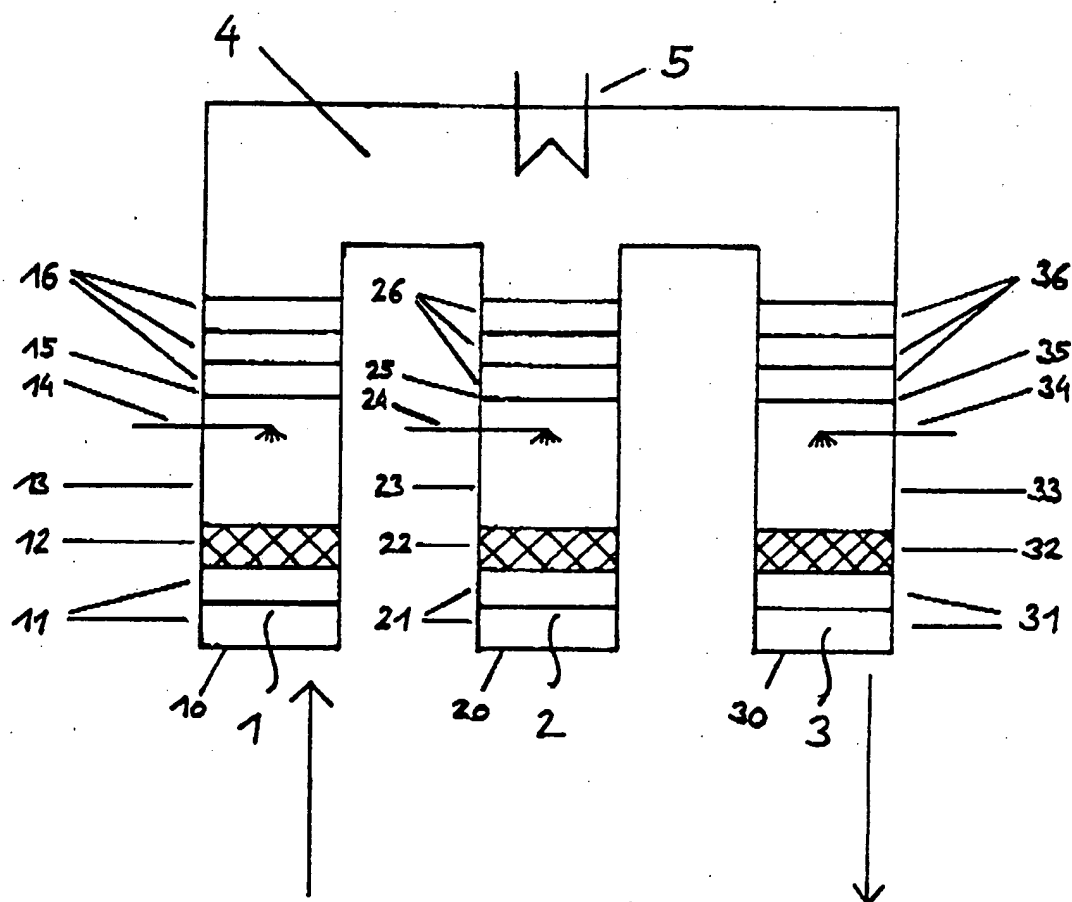
Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

ZEICHNUNGEN SEITE 1

Nummer:  
Int. Cl.<sup>6</sup>:  
Offenlegungstag:

DE 44 32 316 A1  
B 01 D 53/86  
14. März 1996

Figur 1





ZEICHNUNGEN SEITE 2

Nummer:

DE 44 32 316 A1

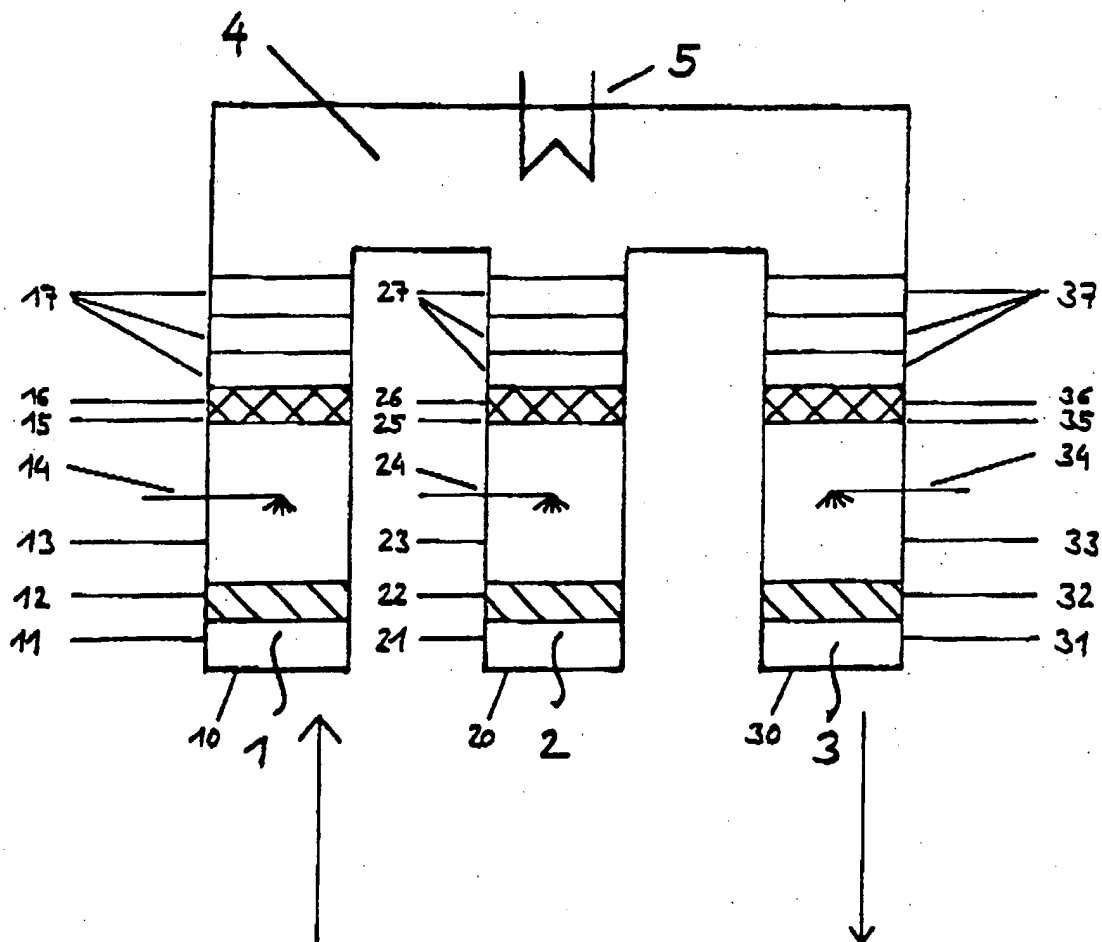
Int. Cl.<sup>6</sup>:

B 01 D 53/86

Offenlegungstag:

14. März 1996

Figur 2



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**